

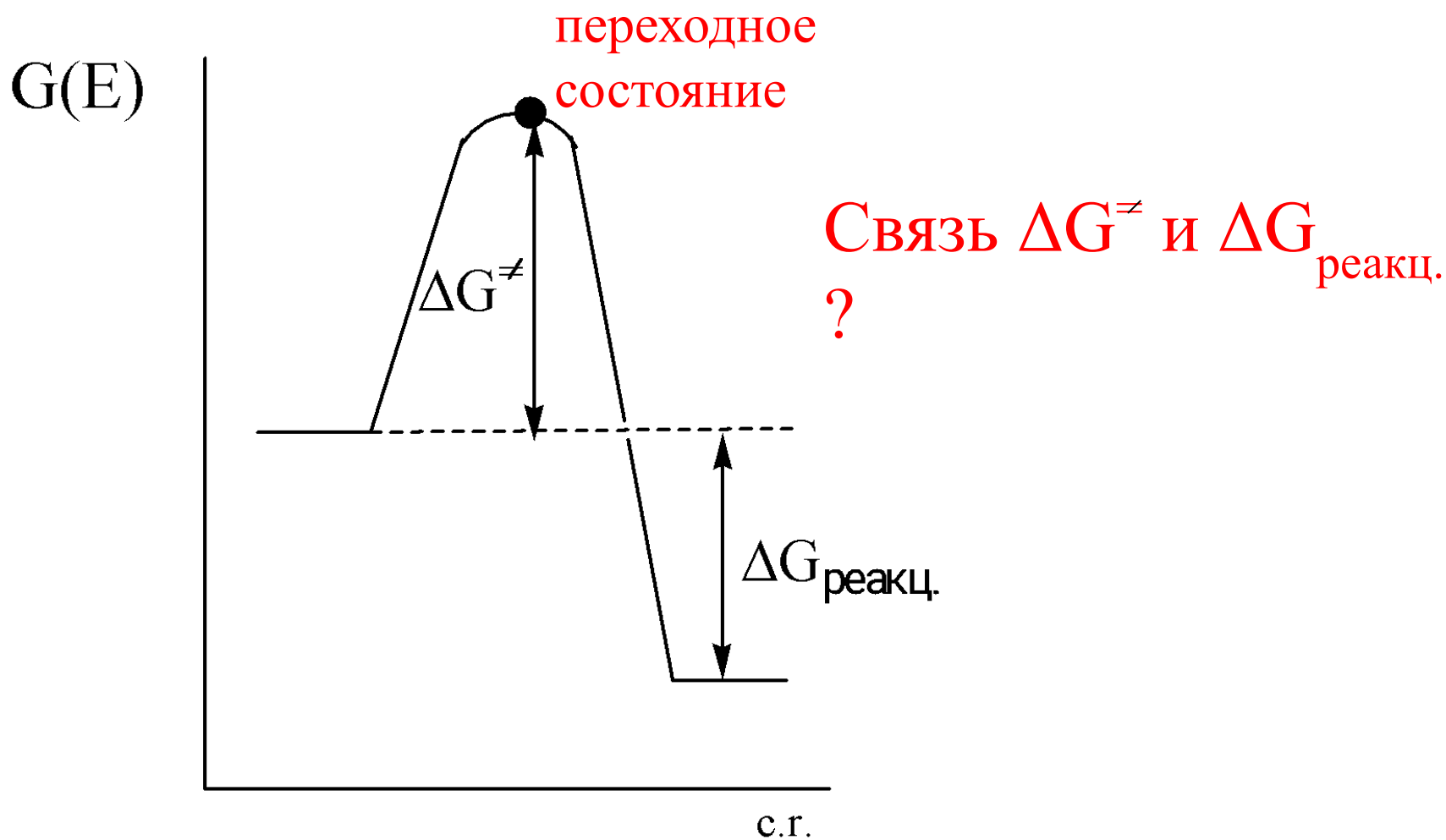
Теоретические основы органической ХИМИИ

Соотношение кинетических и
термодинамических параметров реакций

Лекция 27
(электронно-лекционный курс)

Проф. Бородкин Г.И.

СООТНОШЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ



Соотношение Бренстеда

$$k = \beta K_p^\alpha$$

$$\lg k = \lg \beta + \alpha \lg K_p$$

α, β – const

k - константа скорости

K – константа равновесия

(для однотипных реакций)



Дата рождения:	22 февраля 22 февраля 1879)
Место рождения:	Вард, Дания
Дата смерти:	17 декабря 17 декабря 1947) (68 лет)
Место смерти:	Копенгаген Копенгаген, Дания
Страна:	Дания
Научная сфера:	Химия
Место работы:	Университет Копенгагена
Альма-матер:	Университет Копенгагена

Йоханн Николаус Бренстед

Автор [протонной теории кислот и оснований](#)

Принцип Бэлла-Эванса-Поляни (БЭП)

$$E_A = A + B \Delta H$$

Н.Н. Семенов (30-годы, свободные радикалы) :

$$E_A = 11.5 - 1/4 \Delta H \text{ экзотерм. реак.}$$

$$E_A = 11.5 + 3/4 \Delta H \text{ эндотерм. реак.}$$



Капица и Семенов

Дата рождения:

[3 \(15\) апреля](#)3 (15)
) апреля [1896](#))

Место рождения:

[Саратов](#)Саратов,
[Российская](#)
[империя](#)

Дата смерти:

[25 сентября](#)25 сен
тября [1986](#))
(90 лет)

Научная сфера:

[химическая физика](#)

Место работы:

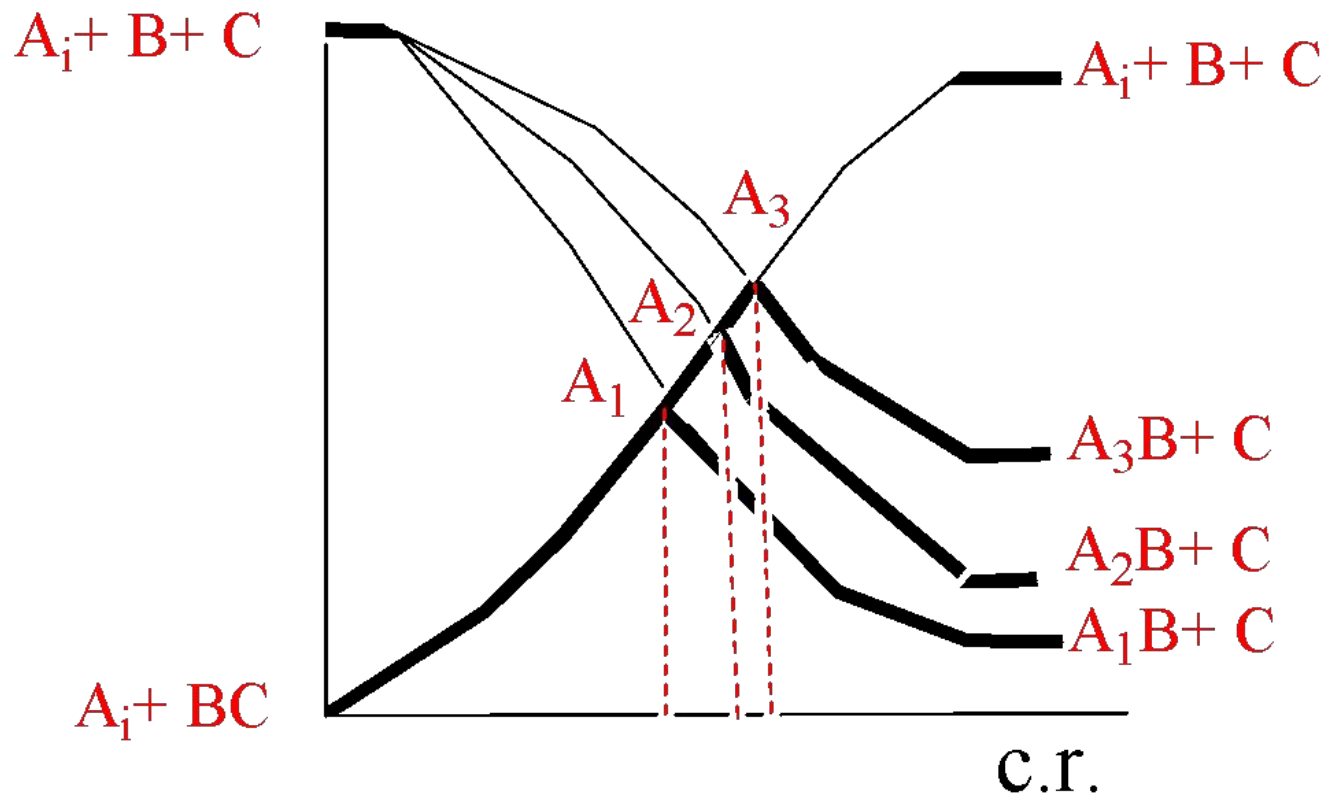
- [Физико-технический рентгеновский институт](#)
- [Институт химической физики](#)
- [МФТИ](#)

Альма-матер:

[Петербургский университет](#)



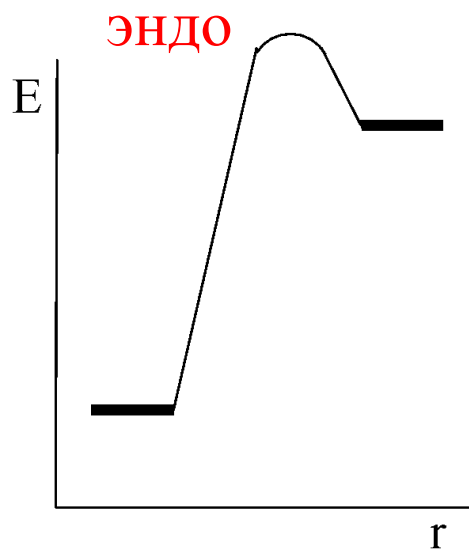
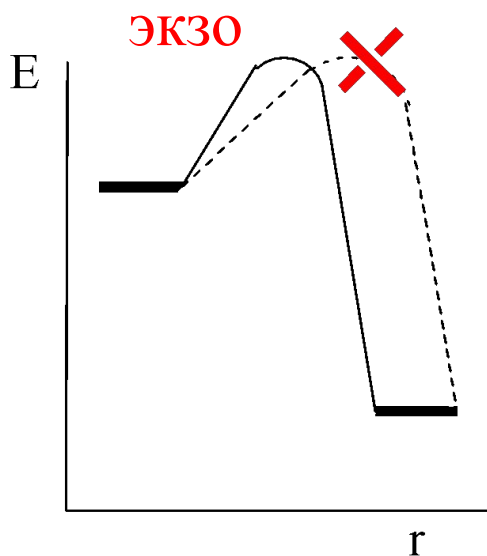
[Нобелевская премия по](#)

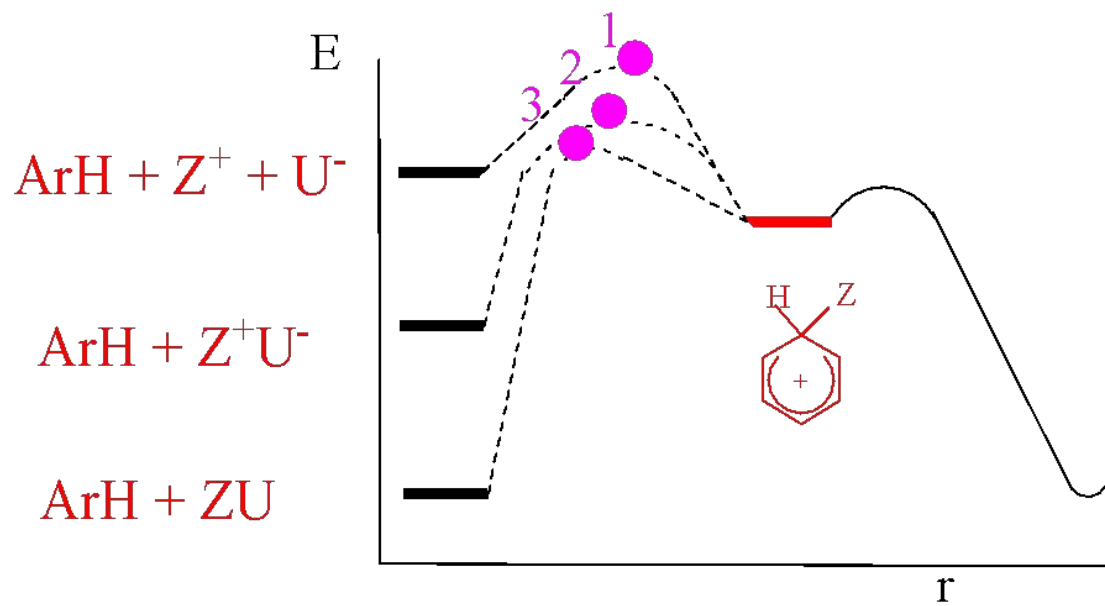
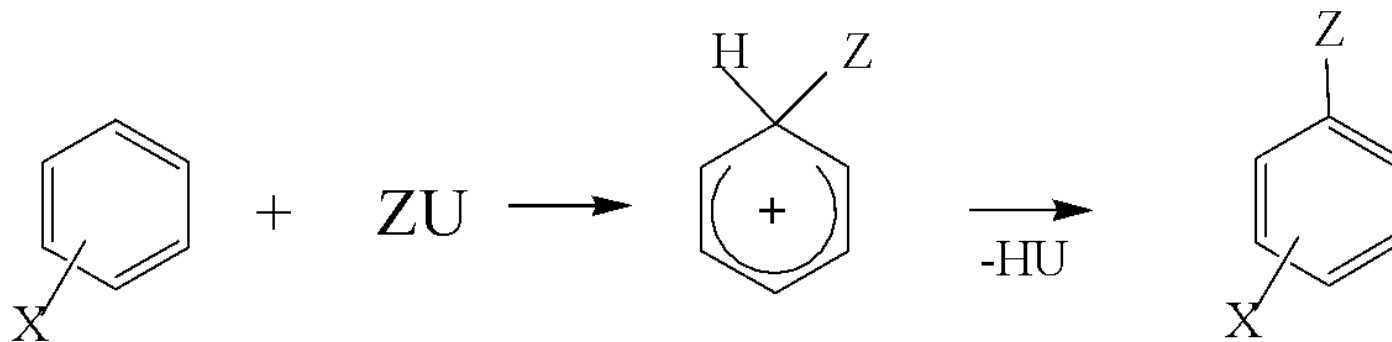


Постулат Хэммонда 1955 г.

«Если два состояния (переходное и промежуточный комплекс) имеют приблизительно одинаковую энергию, то их взаимопревращение должно включать небольшие изменения структуры»

Расширенный постулат

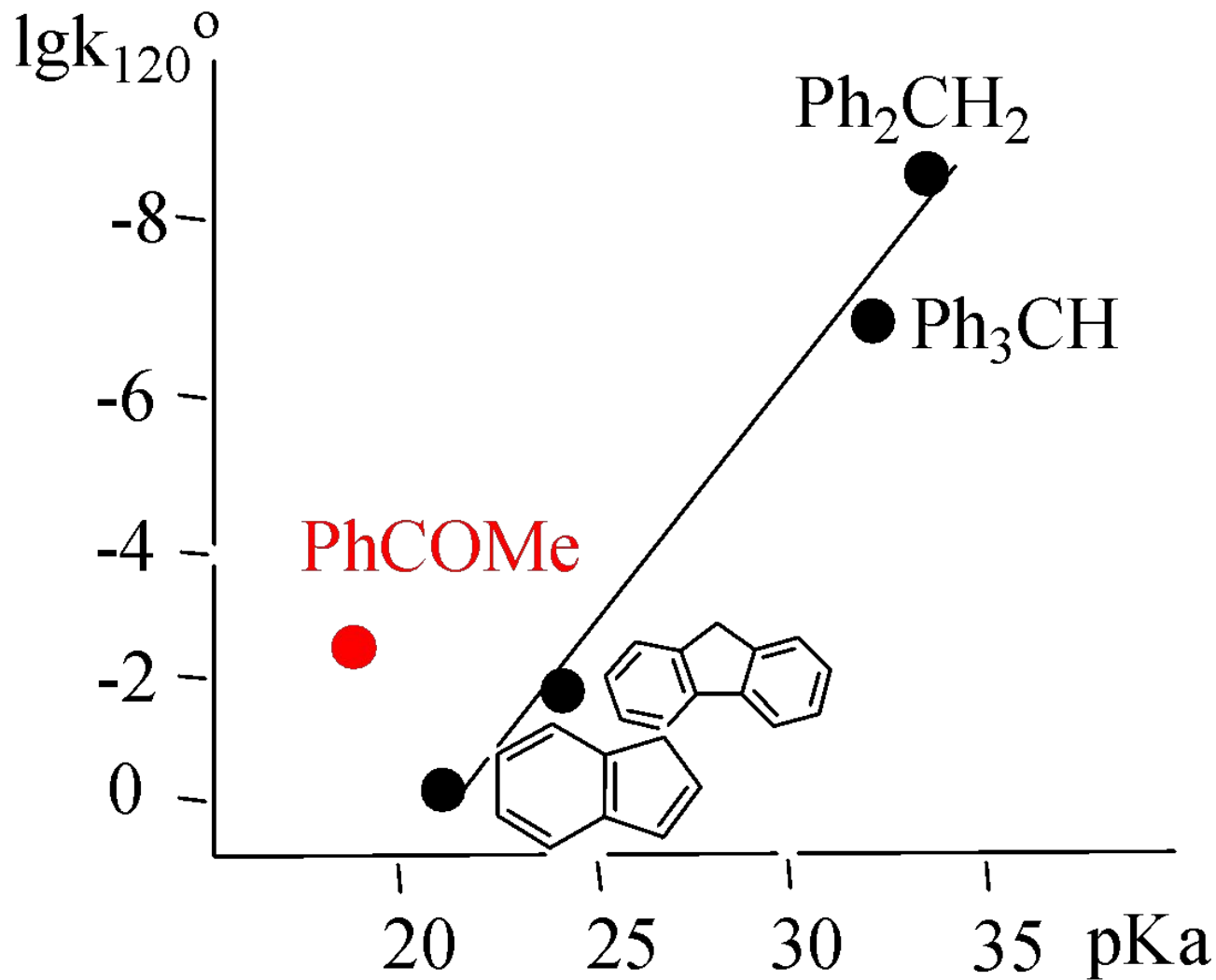


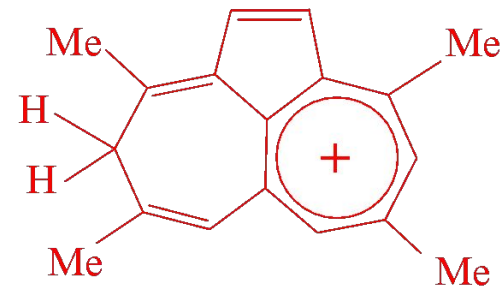
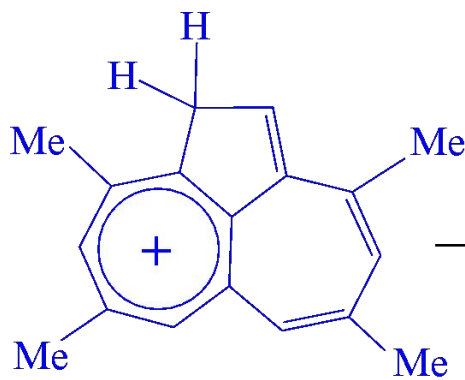
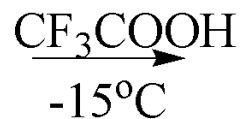
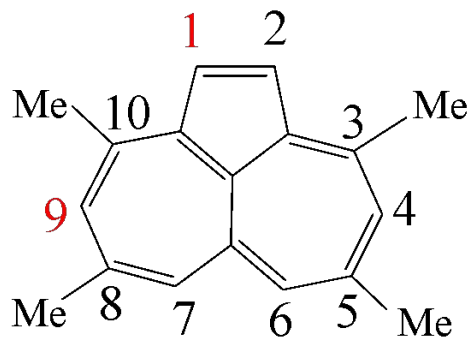


	Реагент	Br_2	Cl_2	HOBr	$\text{NO}_2^+ \text{BF}_4^-$
$\lg(k_X/k_H) = \rho \sigma_X$					
ρ_{25}^0		-12.1	-10.0	-6.2	
		-4			

Несоответствие кинетики и термодинамики

1.





Причины:

$$E_{\text{ЛОК}}(1) \quad 2.014$$

$$E_{\text{ЛОК}}(9) \quad 1.995$$

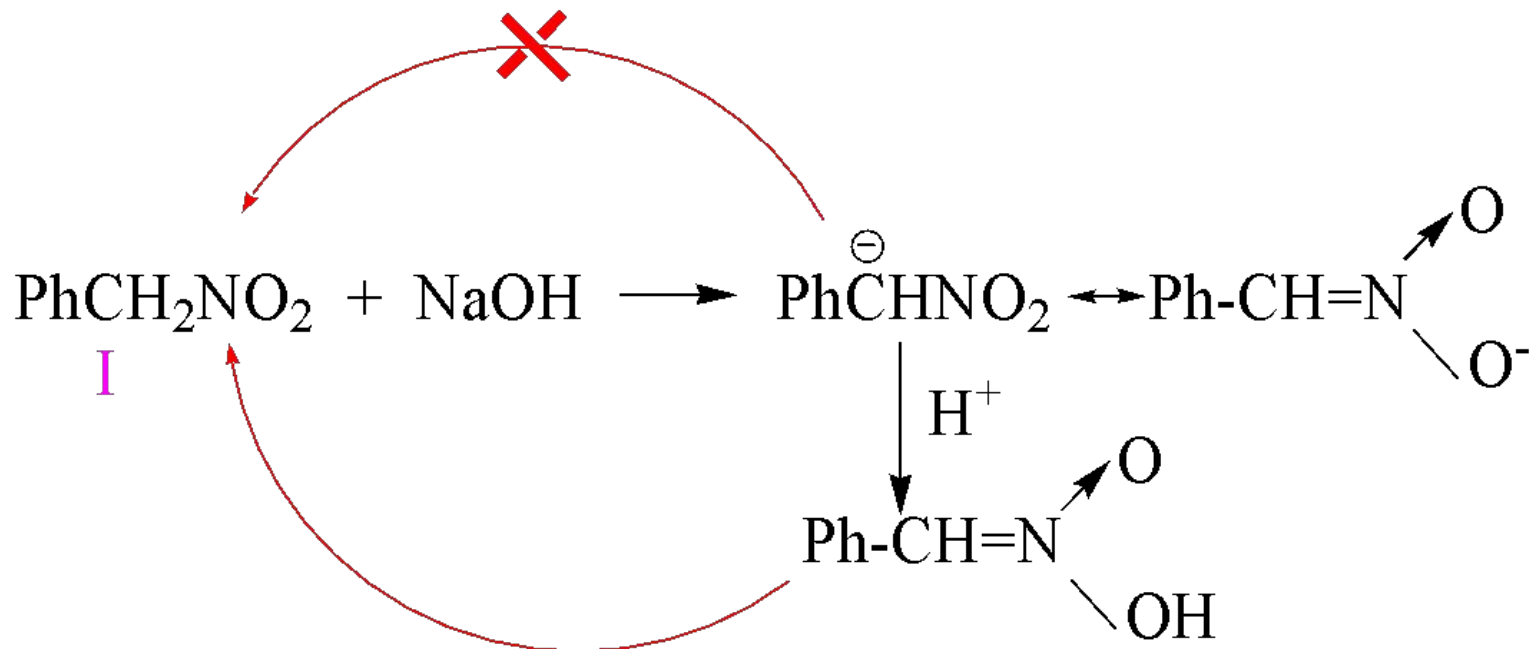
устойчивее !!!

π -ПЛОТНОСТЬ

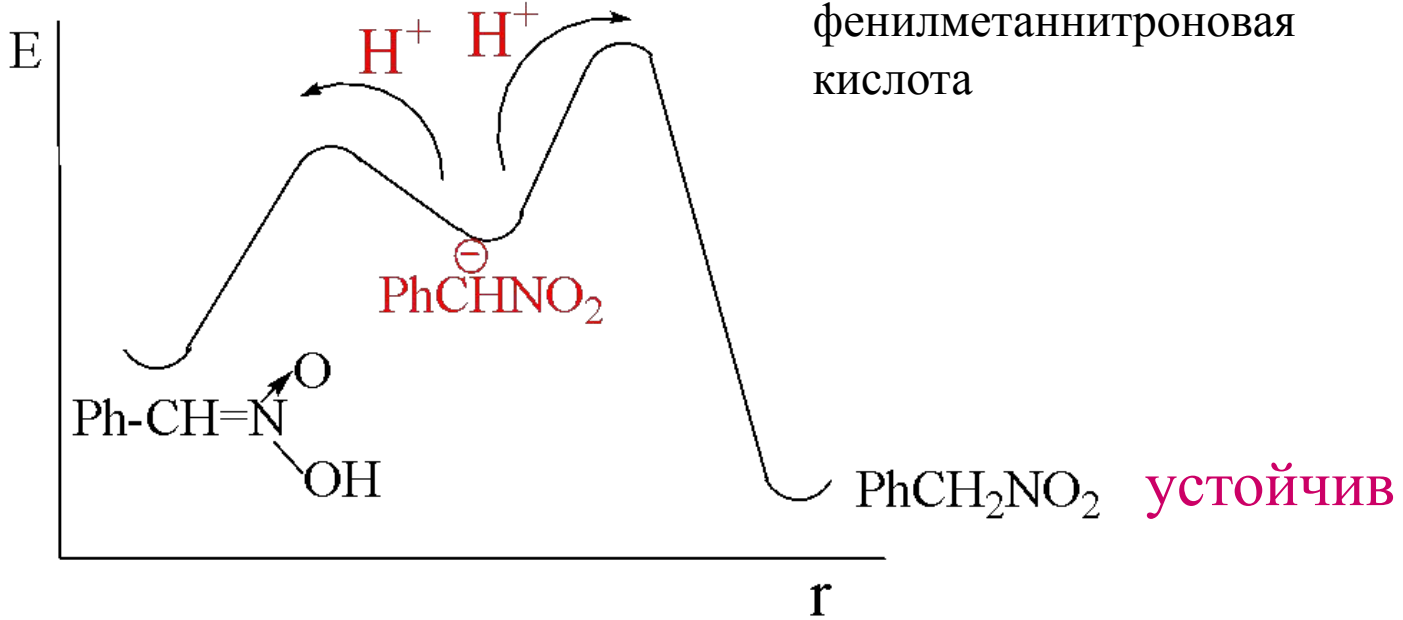
$$q_{\pi}(1) \quad 1.125$$

$$q_{\pi}(9) \quad 1.088$$

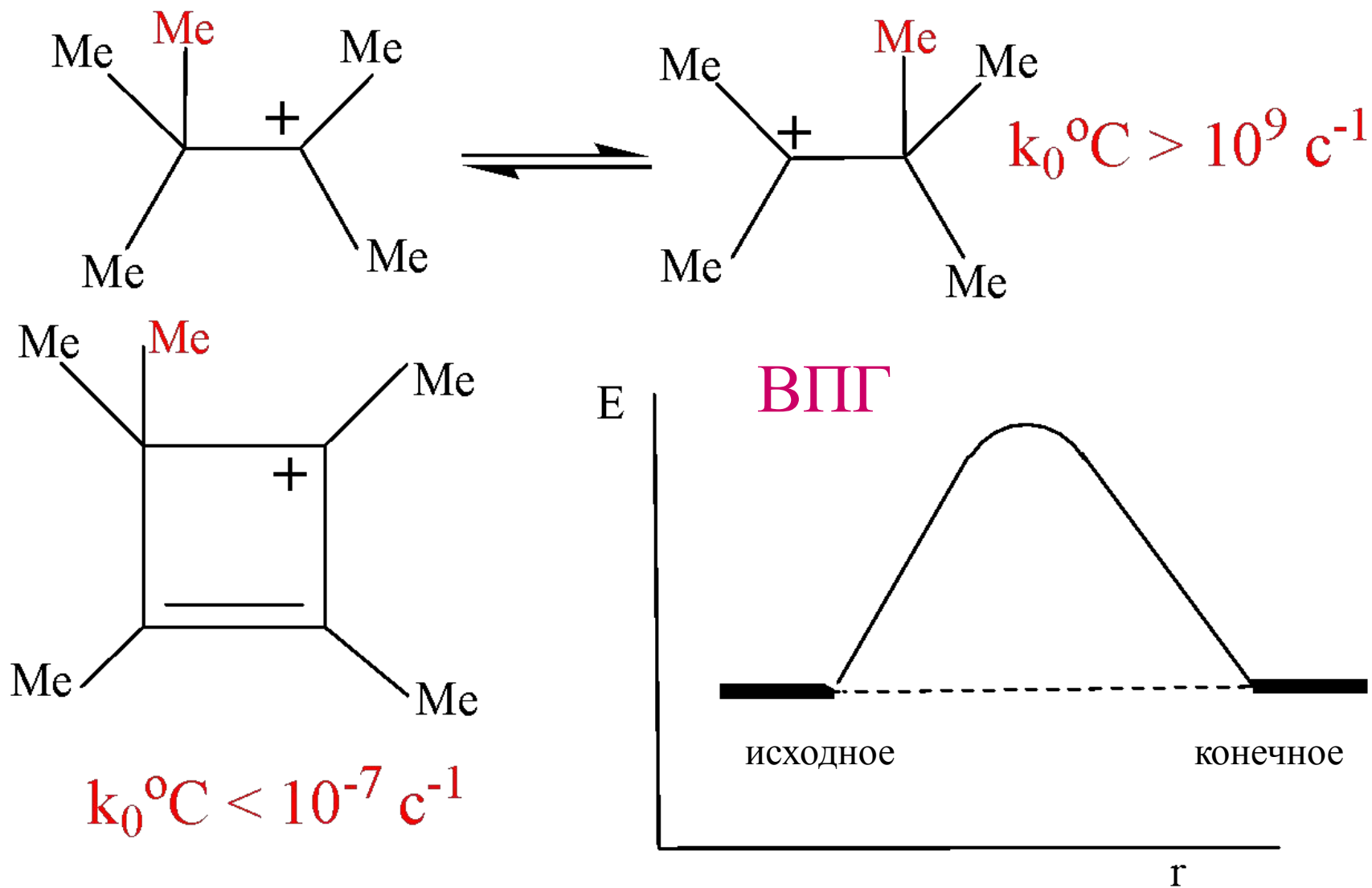
H^+ - активная частица



II
 фенилметаннитроновая
 кислота



Внутренние факторы



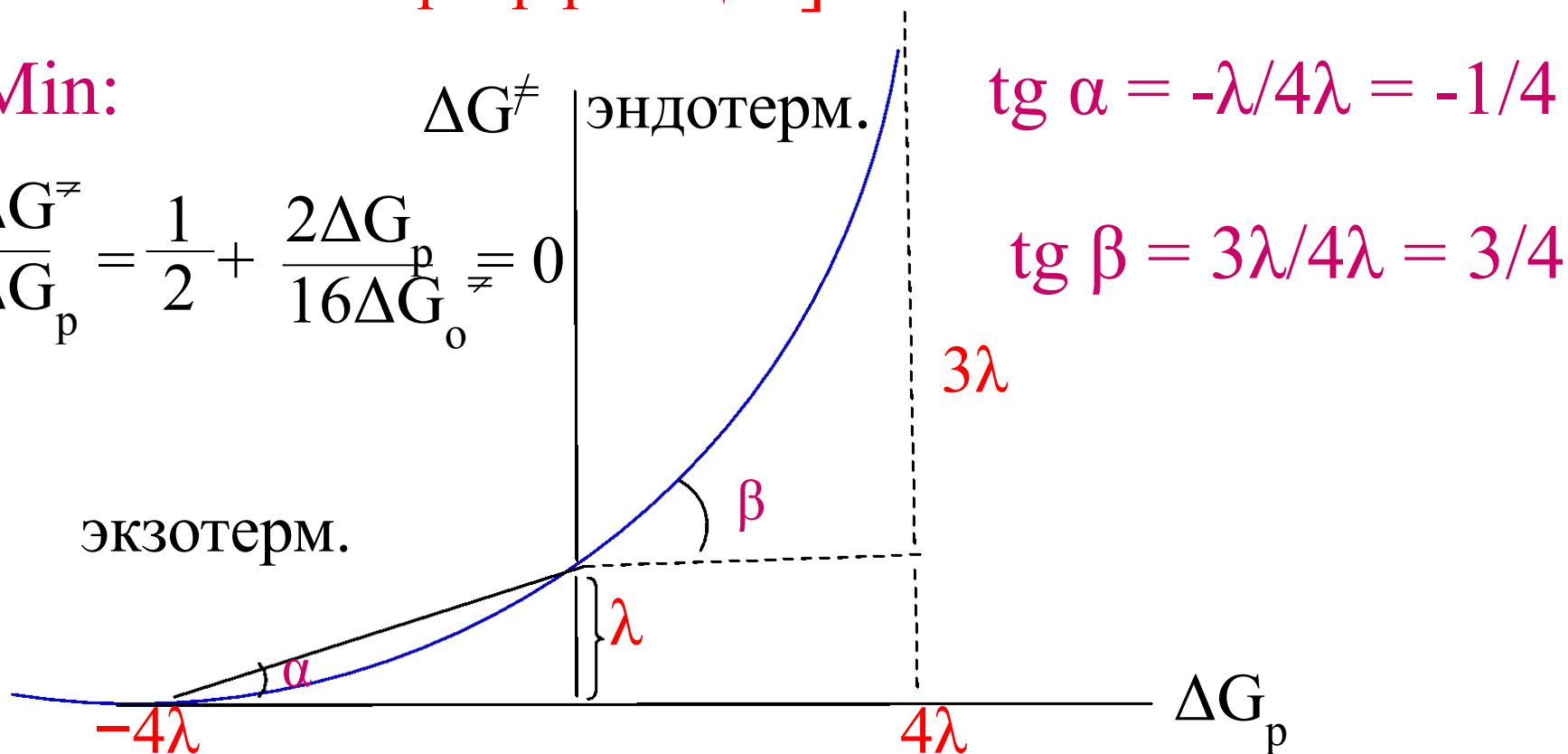
Подход Маркуса

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_o^\ddagger + \Delta G_p/2 + (\Delta G_p^2)/(16 \Delta G_o^\ddagger)$$

$[\Delta G^\ddagger(\lambda) - \text{внутренний барьер реакции}]$

Min:

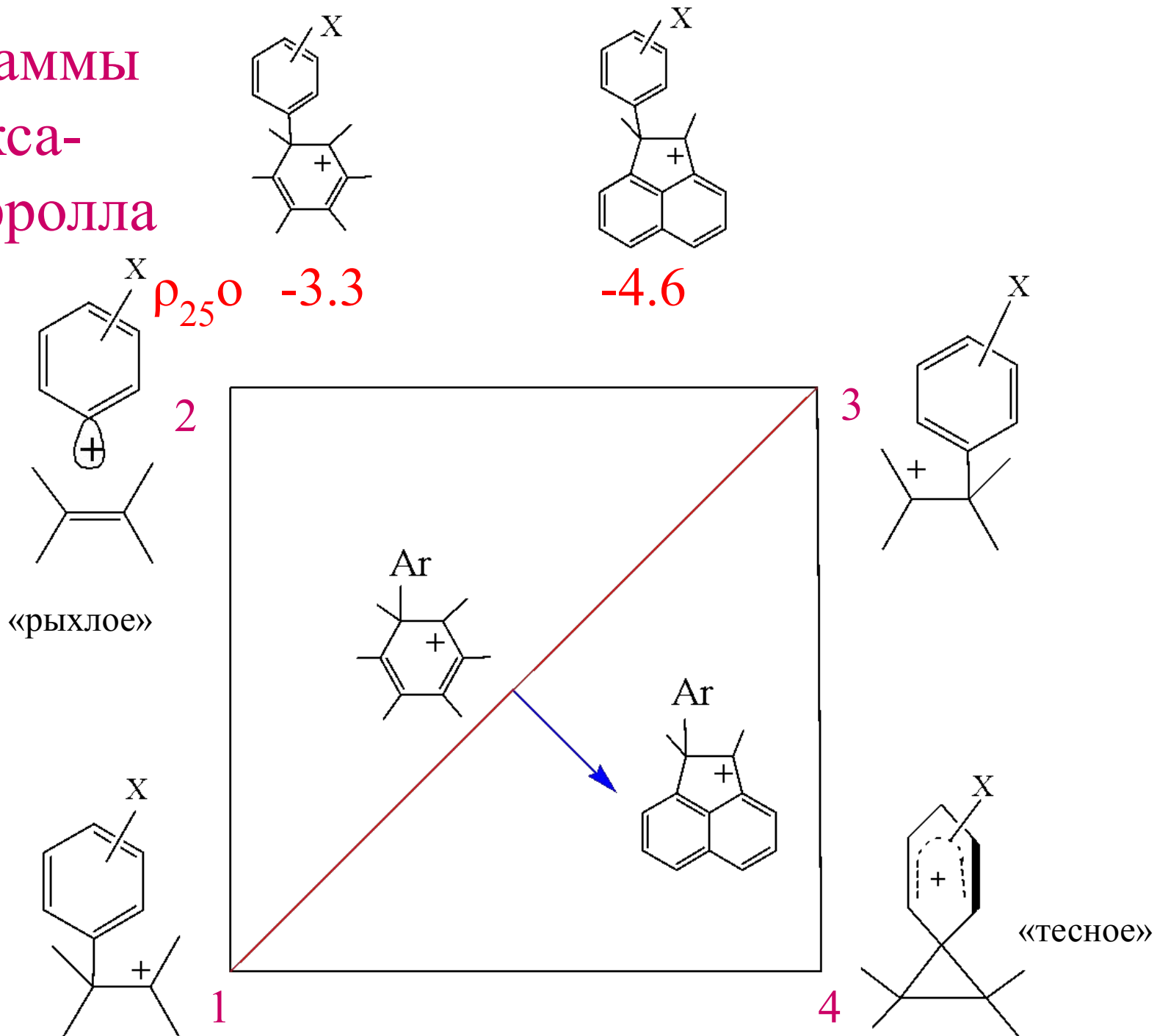
$$\frac{d\Delta G^\ddagger}{d\Delta G_p} = \frac{1}{2} + \frac{2\Delta G_p}{16\Delta G_o^\ddagger} = 0$$

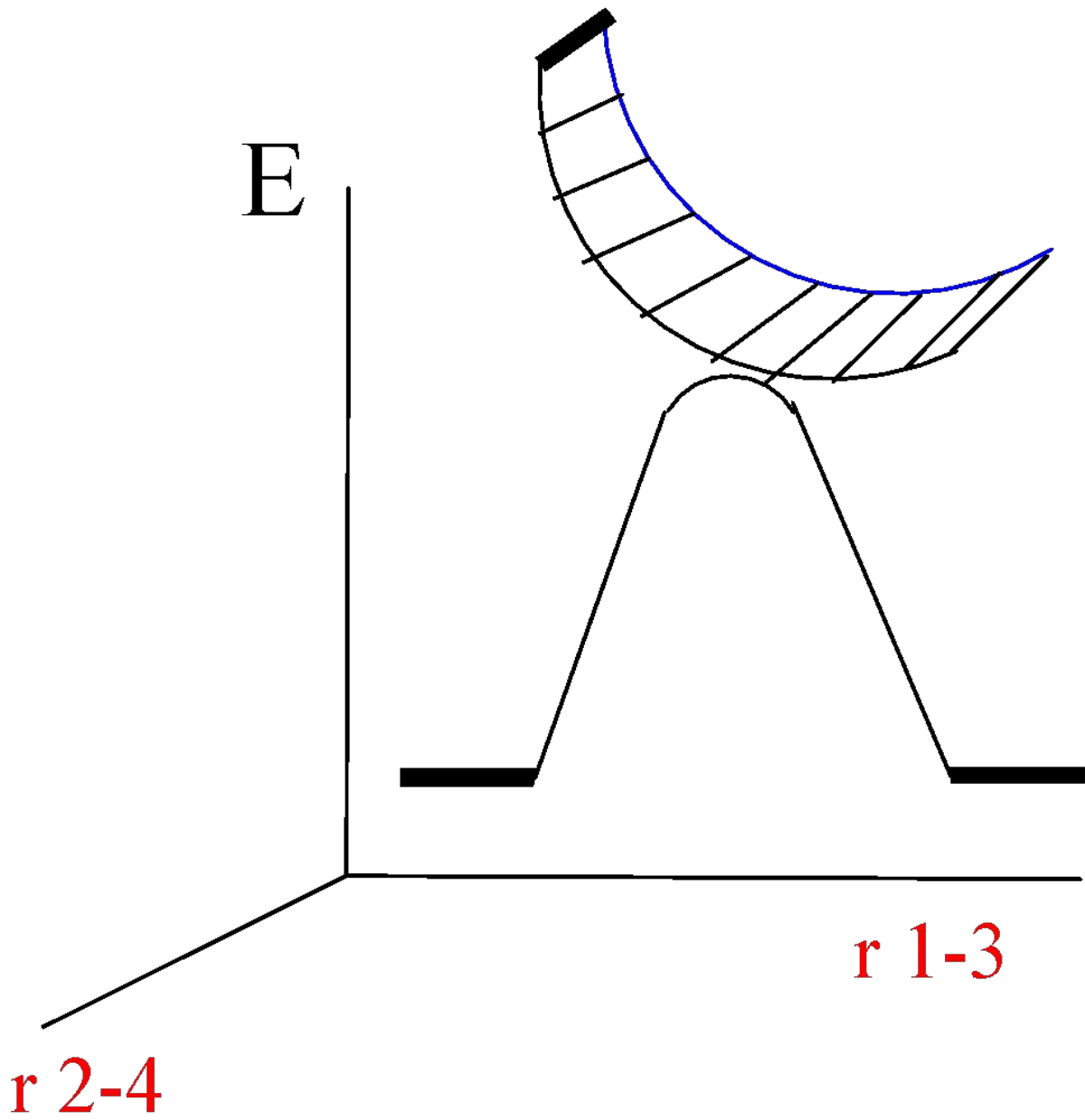


$$\text{tg } \alpha = -\lambda/4\lambda = -1/4$$

$$\text{tg } \beta = 3\lambda/4\lambda = 3/4$$

Диаграммы Дженкса- О'Ферролла





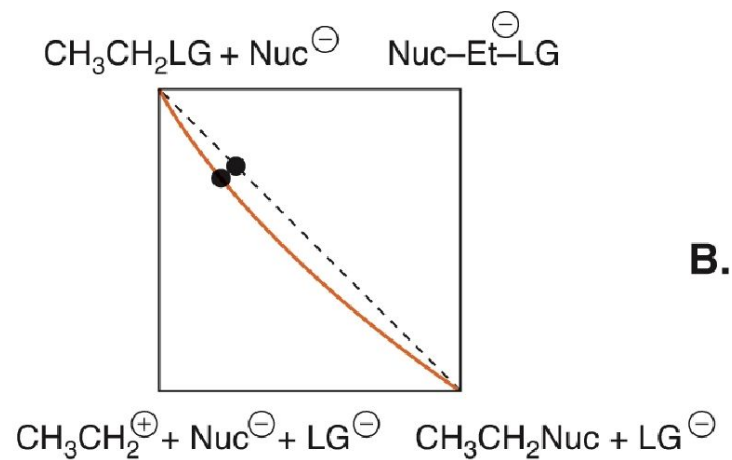
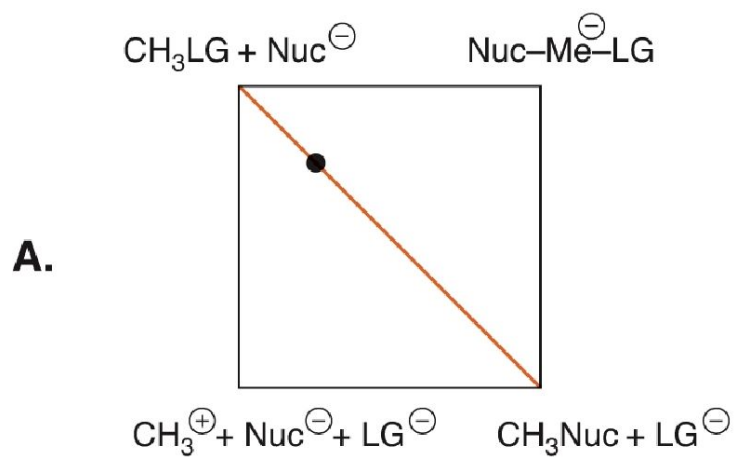
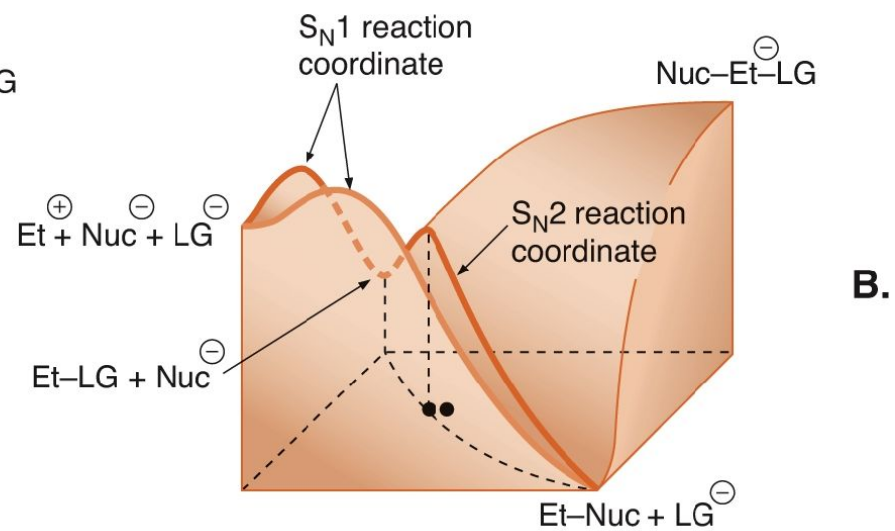
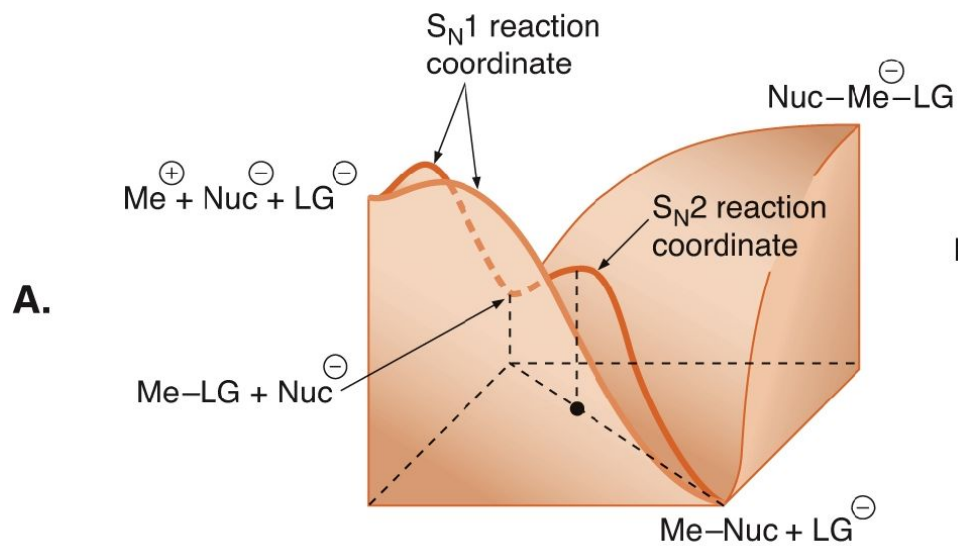


Figure 5. More O'Ferrall-Jencks diagram for the Cope rearrangement of semibullvalene (5a)

